

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-028875

(43)Date of publication of application : 03.02.1998

(51)Int.Cl.

B01J 35/08

B01J 21/06

B01J 35/02

(21)Application number : 08-255855

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 27.09.1996

(72)Inventor : MASAKI YASUHIRO  
YAO TADASHI

(30)Priority

Priority number : 08123008

Priority date : 17.05.1996

Priority country : JP

**(54) CARBONACEOUS HOLLOW BODY CATALYST, AND ITS MANUFACTURE, AND USE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photocatalyst having excellent adsorption and powerful oxidation capability, being capable of effectively removing and decomposing particularly organic compounds in waste water, and the manufacturing method, and use method thereof.

**SOLUTION:** In the carbonaceous hollow body catalyst supporting a photocatalyst (e.g. metal oxide semiconductor including titanium oxide, zinc oxide, and iron oxide) on the surface of microsphere carbonaceous hollow body, the catalyst preferably can be used for adsorption-removing and decomposing organic compounds in water (particularly in waste water) because it has a large surface area and tend to buoy up on the water surface. The catalyst can be manufactured by rendering it to support the photocatalyst on the surface of the microsphere hollow body obtained by rapidly heating a carbonaceous material (powder coal or pitch) in the state of less oxygen content where incomplete combustion occurs, or by that the carbonaceous material is rendered to include tetra-valent titanium compounds including titanium isopropoxide or titanium tetrachloride as an aqueous solution and the like, and then it is rapidly heated.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 8 8 7 5

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 2 月 3 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 35/08			B01J 35/08	A
21/06			21/06	M
35/02			35/02	J

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平 8 - 2 5 5 8 5 5	(71) 出願人	0 0 0 0 0 2 1 1 8 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
(22) 出願日	平成 8 年 (1 9 9 6) 9 月 2 7 日	(72) 発明者	正木 康浩 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平 8 - 1 2 3 0 0 8	(72) 発明者	矢尾 正 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内
(32) 優先日	平 8 (1 9 9 6) 5 月 1 7 日	(74) 代理人	弁理士 森 道雄 (外 1 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 炭素質中空体触媒およびその製造方法と使用方法

(57) 【要約】

【課題】優れた吸着能と強い酸化力を有し、特に排水中の有機化合物を効率よく除去、分解できる光触媒体、その製造方法および使用方法を提供する。

【解決手段】微小球状の炭素質中空体の表面に光触媒（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄等の金属酸化物半導体）が担持された炭素質中空体触媒。この触媒は、表面積が大きく、水面に浮上しやすいので、水中（特に排水中）に含まれる有機化合物の吸着除去、分解に好適に使用することができる。この触媒は、炭素質材料（粉状の石炭やピッチ）を、酸素量が少なく、燃焼が不完全な状態で進行する雰囲気中で急速に加熱して得られる微小球状の中空体の表面に光触媒を担持させることにより、あるいは、炭素質材料にチタンイソプロポキシドや四塩化チタン等の 4 価のチタン化合物を水溶液等として含ませた後、急速に加熱することにより製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】微小球状の炭素質中空体の表面に光触媒が担持されていることを特徴とする炭素質中空体触媒。

【請求項 2】粉状の炭素質材料を不活性雰囲気中で急速に加熱し、得られた微小球状の炭素質中空体に光触媒を担持させることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素質中空体触媒の製造方法。

【請求項 3】粉状の炭素質材料に光触媒前駆物質を担持させた後、不活性雰囲気中で急速に加熱し、次いで焼成することを特徴とする請求項 1 に記載の炭素質中空体触媒の製造方法。

【請求項 4】請求項 1 に記載の炭素質中空体触媒を用いて水中に含まれる有機化合物を分解することを特徴とする炭素質中空体触媒の使用法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸着力が大きく、強い酸化力を有し、特に排水中の有機化合物を効率よく除去し、分解できる炭素質中空体触媒、ならびに、その触媒の製造方法および使用方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】半導体が光触媒として酸化作用を示すことはよく知られている。この半導体を利用して光触媒反応を行わせるには、一般に、微粉状の半導体粉末を被酸化物質を含む溶液中に懸濁させ、これに光を照射する方法が採られる。

【 0 0 0 3 】排水に含まれる低濃度の有機化合物を除去するためには、活性炭を用いて吸着・除去する方法が古くから行われているが、排水中の有機化合物の酸化分解に上記のような半導体が有する光触媒作用を利用する方法も公知である。例えば、光触媒作用を有する酸化チタン (  $TiO_2$  ) を担持した活性炭を用いることにより排水中に含まれる有機化合物 ( 除草剤 ) を効率的に分解する方法が提案されている ( *Chemistry Letters (The Chemical Society of Japan)*, P. 1995~1998 (1993) ) 。

【 0 0 0 4 】このように排水中の有機化合物の分解に半導体光触媒が用いられるのは、光触媒が有する酸化力の強さもさることながら、排水中では有機化合物の濃度が小さく、しかもその処理量が莫大であるため、エネルギーとして太陽光を利用することがコスト的にみて望ましいからである。

【 0 0 0 5 】排水中で光触媒反応を行わせるに際しては、従来、半導体粉末を排水中に懸濁させてこれに太陽光を照射する方法が採られているため、比重が大きく、排水中で沈殿しやすい触媒は好ましくない。また、太陽光の届く深さには限りがあるので、この沈殿しやすい半導体粉末に太陽光を照射して触媒作用を発揮させるには受光面積を著しく大きなものとする必要がある。

【 0 0 0 6 】上記の提案された方法においては、活性炭は真比重が 1.6~2.1 であって排水中で沈殿しやすいため、攪拌、回収などの処理が容易ではなく、さらに、太陽光を利用するに際し、上述したように受光面積を著しく大きなものとしなければならないという問題がある。

【 0 0 0 7 】また、排水を処理の対象とした例ではないが、特開平 6-170220 号公報には、活性炭の表面に光触媒 (  $TiO_2$ 、 $WO_3$ 、 $Fe_2O_3$  等の金属酸化物 ) を担持させた、安定した脱臭作用を長期間にわたって維持できる脱臭剤が開示されている。この光触媒は、気相中における有機化合物 ( 臭気成分 ) の分解に対して優れた効果を発揮する。しかし、液相中では上記の提案された方法におけると同様に光触媒体が沈降するため、排水中に含まれる有機化合物の分解には適用できない。

【 0 0 0 8 】一方、直径  $100\mu m$  程度のガラス中空体の表面に光触媒 (  $TiO_2$  ) を担持させた浮遊性の酸化チタン光触媒が開発された ( 「季刊化学総説」 No. 23 (1994) " 光が関わる触媒化学 " p. 129~132 ) 。この触媒は水に浮くので、太陽光を効率よく利用することができ、浮遊性の有機化合物 ( 例えば、海上に流出した原油等 ) の分解に好適であるとされている。しかしながら、光触媒反応で重要な比表面積を大きくすることができないので、被酸化物質を効率的に分解することができず、また、吸着能もほとんどないので、光照射のない条件下では有機化合物の吸着・除去はできない。

## 【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有機化合物を酸化分解する作用を有する半導体光触媒、特にこの光触媒を用いて排水中の有機化合物を分解するに際しての上記の問題を解決し、太陽光の利用が容易で、反応効率が高く、しかも光照射のない条件下でも有機化合物の吸着・除去が可能な光触媒体、ならびにその製造方法および使用方法を提供することを目的としてなされたものである。

## 【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために検討を重ねた結果、微小球状の炭素質中空体を光触媒の担体として使用することにより、太陽光を利用するに際して受光面積を著しく大きくする必要がなく、触媒の比表面積を大きくして分解反応を効率的に行わせることが可能であることを見いだした。

【 0 0 1 1 】また、前記の微小球状の炭素質中空体の表面に光触媒を担持させるには、微粉碎した石炭やピッチを不活性な雰囲気下で急速に加熱することにより微小球状の炭素質中空体とし、これに光触媒を担持させるか、あるいは微粉碎した石炭やピッチにチタンイソプロポキシドや四塩化チタン等の 4 価のチタン化合物 ( 本発明では、これを「光触媒前駆物質」という ) をアルコール

ル溶液や水溶液として含浸させ、不活性な雰囲気下で急速に加熱すればよいことを確認した。

【0012】上記の微小球状の炭素質中空体の表面に光触媒を担持させた炭素質中空体光触媒を用いれば、排水中に含まれる有機化合物、例えば、従来処理が困難であったBTX（ベンゼン、トルエン、キシレン）、潤滑油などの混入油、あるいは農薬等を容易に分解することができる。

【0013】本発明は上記の知見に基づいてなされたもので、その要旨は、下記（１）の炭素質中空体触媒、（２）および（３）のその触媒の製造方法、ならびに（４）のその触媒の使用方法にある。

【0014】（１）微小球状の炭素質中空体の表面に光触媒が担持されていることを特徴とする炭素質中空体触媒。

【0015】（２）粉状の炭素質材料を不活性雰囲気中で急速に加熱し、得られた微小球状の炭素質中空体に光触媒を担持させることを特徴とする上記（１）に記載の炭素質中空体触媒の製造方法。

【0016】（３）粉状の炭素質材料に光触媒前駆物質を担持させた後、不活性雰囲気中で急速に加熱し、次いで焼成することを特徴とする上記（１）に記載の炭素質中空体触媒の製造方法。

【0017】（４）上記（１）に記載の炭素質中空体触媒を用いて水中に含まれる有機化合物を分解することを特徴とする炭素質中空体触媒の使用方法。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に、本発明（上記（１）～（４）の発明）について詳細に説明する。

【0019】上記（１）の発明の炭素質中空体触媒（以下、これを特に「本発明の炭素質中空体触媒」という）は、微小球状の炭素質中空体の表面に光触媒が担持された触媒である。

【0020】前記の微小球状の炭素質中空体とは、後に詳述するが、微粉碎した石炭やピッチを原料として加熱することにより得られる嵩比重が $0.02 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ 、粒子径が $100 \sim 2500 \mu\text{m}$ の多孔質炭素粒子である。光触媒を担持した後においても、見掛け比重が水より小さく、浮遊性（水面に浮かぶ性質）を有しており、比表面積が極めて大きい。

【0021】また、光触媒とは、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する波長の光を照射すると光触媒機能を発現する物質であり、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン、酸化イットリウム、酸化鉄等の公知の金属酸化物半導体が挙げられる。これらの半導体物質は、単一であってもよいし、二種類以上が組み合わせられた混合物あるいは複合酸化物であってもよい。この光触媒としては、特に、高い光触媒能を有し、化学的に安定でかつ無害な酸化チタンが好ましい。

【0022】上記本発明の微小球状の炭素質中空体の光触媒担持量は、この中空体が光触媒を担持した状態で浮遊性を維持できる量であれば特に限定されない。しかし、炭素質中空体の大きな比表面積が十分保持され、同時に、光触媒の分散性もよく、より高い光触媒活性を得ることができるように、炭素質中空体に対して $100$ 重量％以下であるのが好ましい。より好ましくは、 $50$ 重量％以下である。

【0023】本発明の発明の炭素質中空体触媒は有機化合物を光酸化する作用があり、しかも担体として微小球状の炭素質中空体を用いているので、下記の特徴を有している。

【0024】①担体としてガラス質中空体を用いた場合と同様に水面上に集まりやすく（浮遊性を有し）、そのため太陽光が届き易い。

【0025】②微小球状の炭素質中空体は活性炭と同様に比表面積が大きい。

【0026】③炭素質中空体触媒は活性炭と同様に被酸化物質を吸着することができる。

【0027】前記（４）の発明は、この炭素質中空体触媒を水中に含まれる有機化合物の分解に使用する方法である。すなわち、本発明の炭素質中空体触媒が有する上記の特徴を最大限に利用するもので、この炭素質中空体触媒を用いて水中に含まれる有機化合物、特に、排水中のBTX、混入油等を分解する方法である。

【0028】この炭素質中空体触媒を用いるに際し、特別の装置等は必要ではない。例えば、この炭素質中空体触媒を上記の有機化合物を含有する排水中に加えて分散させ、必要に応じて攪拌すると、有機化合物は触媒表面に吸着、濃縮される。さらに、太陽光に曝すと、水面上に集まっている炭素質中空体触媒の光触媒粒子によって、前記の吸着された有機化合物は効率よく酸化分解される。

【0029】この炭素質中空体触媒は、水面上に集まりやすいという特性を有しているので、大きな受光面積を必要とせずに太陽光を利用することができる。また、比表面積が大きいので反応効率が高い。さらに、光照射のない条件下でも有機化合物を吸着除去し、光が照射されたときにその吸着した有機化合物を酸化分解して吸着能を回復させることができる。したがって、常に一定の高い吸着能を維持することができ、繰り返しの使用にも好適である。そのため、特に排水中の有機化合物の酸化分解に適しており、効率的な分解処理が可能である。

【0030】なお、本発明の炭素質中空体触媒は、排水中の有機化合物に限らず、上水、工業用水、あるいは海水など、一般に水中に含まれる有機化合物の除去・分解に有効である。したがって、工場排水や、一般家庭から排出されるいわゆる生活排水の浄化処理、農薬、有機ハロゲン化合物などの有害物質を含有した河川水、地下水等の処理、あるいは海上流出油や、赤潮などの処理等、

広範な分野で使用することができる。

【0031】前記の(2)の発明は、上記本発明の炭素質中空体触媒の製造方法で、粉状の炭素質材料を不活性な雰囲気中で急速に加熱して得られる微小球状の中空体の表面に光触媒を担持させる方法である。

【0032】原料として用いる炭素質材料は粉状の石炭やピッチ等で、好ましくは粒径が5mm以下になるように微粉碎したものである。

【0033】これらの原料を、不活性な雰囲気下で急速に加熱する。不活性な雰囲気とは、原料が完全燃焼するには不十分な量の酸素が含まれ、燃焼が不完全な状態で進行する雰囲気である。完全燃焼するのに必要な量あるいはそれよりも過剰量の酸素が存在すると、石炭やピッチが完全燃焼し、目的とする微小球状の炭素質中空体を得ることができない。

【0034】加熱は、原料に含まれる揮発成分をガス化分離し、残部を炭化するために行うもので、加熱温度は、600~900℃とするのが好ましい。加熱温度が600℃よりも低いと原料中に含まれている揮発成分が十分にガス化せず、得られる炭素質中空体の比重が大きくなりやすい。また、900℃を超えると加熱に要するコストが増大し経済的でない。

【0035】大きい比表面積を有する炭素質中空体を得るためには、ガス化により生成した気泡を粒子内部で生成したものまで含め急速に膨張させることが必要であり、急速に加熱する。穏やかな加熱では、気泡自体の成長が緩慢で十分膨張しないうちに炭化が完結してしまうので、空孔を多数有する比表面積の大きい炭素質中空体は得られない。なお、急速加熱は、室温付近から前記の加熱温度(600~900℃)までの全温度範囲にわたって、200~600℃/秒の加熱速度で行うのが好ましい。

【0036】上記の急速な加熱を行うためには、流動層型あるいは気流層型の反応器を用いるのが好適である。これらの反応器を使用し、例えば600~900℃に加熱された反応域を有する反応器の下流部から、原料と、この原料が完全燃焼するには不十分な量の酸素が含まれるガスを供給して、すなわち前記の不活性な雰囲気下で原料を不完全燃焼させる。

【0037】なお、このように、燃焼が不完全な状態で進行する条件のもとで、原料である石炭やピッチの一部を熱源として用いることもできる。その場合には、目的とする炭素質中空体の収率は低下するが、原料の一部の燃焼で生じる水蒸気によって、生成する微小球状の炭素質中空体が賦活されるので好適である。

【0038】このような加熱処理により生成する微小球状の炭素質中空体は反応器の上流部から燃焼ガスを含むガスとともに排出されるので、濾過、比重分離等によりガスと分離する。

【0039】得られる微小球状の炭素質中空体は、その

嵩比重が0.02~0.1g/cm<sup>3</sup>、粒子径が100~2500μmである。その性状は、用いる原料の性状(特に、揮発成分量、灰分量)に大きく依存するが、適正な性状の微小球状の炭素質中空体得られるように、反応器における反応域の長さや、原料、不活性ガスの供給速度等を適宜調整する。

【0040】このようにして得られた微小球状の炭素質中空体に、前記の光触媒を担持させる。

【0041】これらの光触媒の担持方法について特に限定はなく、含浸法、混練法等、通常の触媒調製法によって担持させることができる。

【0042】例えば、酸化チタンを担持させる場合には、チタンイソプロキシド、四塩化チタン、硫酸チタン等の4価のチタン化合物(すなわち、光触媒前駆物質)のアルコール溶液あるいは水溶液に炭素質中空体を十分浸してチタン化合物を含浸させた後、濾過、遠心分離等によってこの炭素質中空体を分離する。その後、風乾、あるいは必要に応じて水蒸気処理を行うことによりチタン化合物を加水分解し、続いて乾燥・焼成することにより目的の炭素質中空体触媒を得る。

【0043】焼成は、光触媒を炭素質中空体に強固に担持させ、耐久性をもたせるために行うもので、窒素、アルゴン等の非酸化性雰囲気下で行うことが望ましいが、炭素質が燃焼しない温度以下で焼成する場合は空気中で行っても差し支えない。また、焼成温度について特に限定はなく、担持させた光触媒の粒子間に結合が生じて固まる、いわゆる焼結現象が生じる温度域であればよい。ただ、二酸化チタンの場合には、高い光触媒能を有するアナターゼ結晶が多く含まれるような焼成条件を選ぶ必要がある。

【0044】上述した方法によれば、前記本発明の炭素質中空体触媒を特別の手段を必要とせず、容易に製造することができる。

【0045】前記の(3)の発明は、同じく本発明の炭素質中空体触媒の製造方法で、炭素質材料に光触媒前駆物質を担持させた後、急速に加熱し、さらに不活性雰囲気下で焼成する方法である。

【0046】炭素質材料としては、前記(2)の発明におけると同様に、粉状の石炭やピッチ等を用いる。粒径が5mm以下になるように微粉碎したものが好ましい。

【0047】光触媒前駆物質とは、前記のように、チタンイソプロキシド、四塩化チタン、硫酸チタン等の4価のチタン化合物で、そのアルコール溶液あるいは水溶液に炭素質材料を十分に浸してチタン化合物を含浸させた後、濾過、遠心分離等によってこの炭素質材料を分離する。

【0048】次いで、光触媒前駆物質を含浸させた炭素質材料を不活性な雰囲気下で急速に加熱する。不活性な雰囲気とは、前記(2)の発明の場合と同様で、原料が完全燃焼するには不十分な量の酸素が含まれ、燃焼が不

完全な状態で進行する雰囲気である。完全に燃焼するために必要な量あるいはそれよりも過剰量の酸素が存在すると、炭素質材料が完全燃焼するため、目的とする炭素質中空体触媒を得ることができない。

【0049】加熱温度は、600～900℃とするのが好ましい。加熱温度が600℃よりも低いと原料中に含まれている揮発成分のガス化が十分ではなく、得られる中空体の比重が大きくなりやすい。一方、900℃を超えると加熱に要するコストが増大する。

【0050】加熱は急速に行う。これによって、前記の(2)の発明で述べたと同様に比表面積の大きい炭素質中空体を得られ、さらに、炭素質材料(石炭、ピッチ等)が有しているカルボキシル基や水酸基と光触媒前駆物質との間に新たな結合が生じる。すなわち、光触媒が炭素質中空体に化学的に固定された状態となり、その安定性が向上する。なお、急速加熱は、(2)の発明の場合と同様に、室温付近から前記の加熱温度(600～900℃)までの全温度範囲にわたって、200～600℃/秒の加熱速度で行うのが好ましい。

【0051】上記の急速な加熱を行うためには、例えば、電気炉、マッフル炉等の高温槽を用い、炭素質材料と光触媒前駆物質との間で前記の結合が生じる温度にあらかじめ加熱しておき、その中に前記の光触媒前駆物質を含浸させた炭素質材料を装入して加熱するのが好ましい。

【0052】急速加熱を終えた後、さらに焼成する。焼成は、(2)の発明の場合と同様、炭素質中空体に固定された状態の光触媒の粒子を焼結させることにより一層強固に固定するために行うもので、この発明の目的物である炭素質中空体触媒の炭素質が燃焼しない条件下であれば、焼成時の雰囲気について特に限定はない。窒素、アルゴン等の非酸化性雰囲気下で行うことが望ましいが、炭素質が燃焼しない温度以下で焼成する場合は空気中で行っても差し支えない。

【0053】焼成温度についても特に限定はなく、上記の焼結現象が生じる温度域であればよい。ただ、二酸化チタンの場合には、(2)の発明における同様に、高い光触媒能を有するアナターゼ結晶が多く含まれるような焼成条件を選ぶ必要がある。

【0054】なお、装入物の急速昇温が可能な上記の高温槽を用いれば、例えば、600～900℃に加熱された高温槽内に原料を装入してそのまま保持することによって急速加熱と同時に焼成を行うことができるので、好適である。

【0055】上記の(3)の発明の方法によっても、特別の手段を必要とせず前記本発明の炭素質中空体触媒を容易に製造することができる。

【0056】前記(2)の発明と(3)の発明とを比較した場合、(2)の発明では比較的軽質なもの得られるのに対して、(3)の発明では比表面積の大きいもの

が得られる傾向がある。また、(3)の発明では、得られる炭素質中空体触媒の収率は低くなるが、炭素質材料として用いる石炭等の構成分子が有している官能基(カルボキシル基、水酸基など)を介して二酸化チタン等の光触媒を炭素質中空体に強固に結合できるという特徴がある。

【0057】したがって、この炭素質中空体触媒を用いて行う処理対象物に含まれる有機化合物の種類、濃度、あるいは処理環境に応じて、製造方法を使い分け、それぞれの条件に適応した触媒を用いることが可能となる。

【0058】

【実施例】

(実施例1)炭素質材料(炭素質中空体の原料)として粒径0.5～3mmに粉碎した亜歴青炭(揮発成分46%、無水無灰基準)を用い、これを気流層型の反応器に装入し、600℃に急速昇温(反応時間3秒)する加熱処理を行い、生成した炭素質中空体を水で浮選し、浮遊性の微小球状の炭素質中空体を得た。その嵩比重は0.09g/cm<sup>3</sup>、BET比表面積は100cm<sup>2</sup>/gであった。

【0059】この炭素質中空体10gを、チタンイソプロキシド30gをエタノール30ミリリットル(ml)に混合した溶液に入れ、適宜、超音波を与えながら、3時間緩やかに攪拌した。次いで、浮遊物を濾別し、これを24時間風乾した後、空气中250℃で2時間乾燥し、続いて窒素気流下(200ml/分)、600℃で5時間焼成することによって、酸化チタンを炭素質中空体に対して30重量%担持した炭素質中空体触媒を得た。担持された酸化チタンは、アナターゼ型結晶であることをX線回析によって確認した。

【0060】このようにして得られた炭素質中空体触媒を用いて蒸留水に添加したベンゼンの酸化を行った。

【0061】まず、平型セル(バイレックス製、内径6cm、深さ5cm)に、蒸留水にベンゼンを50ミリモル/リットル(mmол/l)になるように添加した混合液30cm<sup>3</sup>を入れ、これに炭素質中空体触媒0.5gを加えて分散させ、石英製円板で蓋をした。次いで、空気飽和状態の下で、光照射を行わずに緩やかに磁気攪拌(500rpm)、1時間後、液中のベンゼン濃度を測定した。これは、太陽光が利用できない場合を想定して行った試験である。

【0062】その後、25℃において、上方から250Wの高圧水銀灯の光を、UVカットフィルター(東芝製UV-31)を通して照射し、反応を行わせた。なお、反応の際、触媒は液面に浮遊状態で存在しており、光はその全面に照射されることを確認した。

【0063】ベンゼンおよびその分解生成物の分析は、液相部については高速液体クロマトグラフィー(カラム; トーソー製TSK-gel ODS-80TS)により、また、気相部についてはガスクロマトグラフィー

(カラム; GLサイエンス製 UNIBEADS-C) に  
より行った。

【0064】その結果、ベンゼンは、光照射せずに緩や  
かに攪拌する間に炭素質中空体触媒に吸着され、1時間  
でその濃度は50mmol/lから10.5mmol/l  
に減少した。また、その後4時間の光照射によって、  
ベンゼンは酸化分解され、二酸化炭素が0.88mmol  
1、一酸化炭素が0.07mmol生成した。

【0065】(実施例2) チタンイソプロキシド80g  
を、激しく攪拌している蒸留水500cm<sup>3</sup>に滴下し、  
その後硝酸(60%)5gを加えた。次いで、80℃に  
おいて24時間攪拌し、真空下で濃縮した後、さらに1  
N水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを調整し、酸化チ  
タンを10重量%含むゾル液(pH約3.0)を得た。

【0066】このゾル液に、実施例1で調製した酸化チ  
タンを担持していない炭素質中空体10gを入れ、5時  
間緩やかに攪拌した。その後、浮遊物を濾別し、蒸留水  
で十分に洗浄した後、空气中250℃で2時間焼成し  
て、酸化チタンを45重量%担持した炭素質中空体触媒  
を得た。この酸化チタンは、アナターゼ型結晶として存  
在することをX線回析によって確認した。

【0067】このようにして得られた炭素質中空体触媒  
を用いてベンゼンの酸化を行った。なお、酸化の条件お  
よび分析方法は実施例1の場合と同じとした。

【0068】その結果、光照射せずに緩やかに攪拌する  
間における炭素質中空体触媒への吸着により、ベンゼン  
の濃度は50mmol/lから12.4mmol/lに  
減少した。また、その後4時間の光照射によってベンゼ  
ンは酸化分解され、二酸化炭素が1.15mmol、一  
酸化炭素が0.025mmol生成した。

【0069】(実施例3) 炭素質材料として、実施例1  
で使用した粒径0.5~3mmに粉碎した亜歴青炭(揮  
発成分46%、無水無灰基準)を用い、その10gを、  
チタンイソプロキシド30gをエタノール30mlに混  
合した溶液に入れ、適宜、超音波を与えながら、3時間  
緩やかに攪拌した。次いで、浮遊物を濾別し、これを2  
4時間風乾した後、空气中250℃で2時間乾燥し、続  
いて窒素雰囲気下、600℃に保持した高温槽中に入れ  
て5時間焼成し、酸化チタンが炭素質中空体に担持され  
た炭素質中空体触媒6gを得た。酸化チタンの炭素質中  
空体触媒に対する割合は35重量%であり、アナターゼ  
型結晶であることをX線回析によって確認した。

【0070】このようにして得られた炭素質中空体触媒  
には、水上に浮遊するものと、水中に沈むものとがあっ  
たが、両者が混在した状態のまま、実施例1と同様の方  
法で水溶液中のベンゼンの酸化を行った。なお、酸化の  
条件および分析方法は実施例1の場合と同じとした。

【0071】その結果、光照射を行わずに緩やかに攪拌  
する間にベンゼンは炭素質中空体触媒に吸着され、1時  
間でその濃度が50mmol/lから10mmol/l

に減少した。また、その後4時間の光照射によってベン  
ゼンは酸化分解され、二酸化炭素が0.9mmol、一  
酸化炭素が0.08mmol生成した。

【0072】(実施例4) 製鉄所内で使用される石油系  
の工業用潤滑油の0.1gを水30mlに加え、それに  
実施例1で調製した炭素質中空体触媒0.5gを分散さ  
せた液を用いて、実施例1と同様の方法で潤滑油の酸化  
分解試験を行った。なお、水中の潤滑油量の測定は、触  
媒をろ過した後、ろ液からクロロホルムを用いて潤滑油  
を抽出し、その抽出液の吸光度を測定することにより行  
った。

【0073】その結果、光照射せずに緩やかに攪拌する  
間に潤滑油の80%程度が炭素質中空体に吸着された。  
また、その後4時間の光照射によって潤滑油は酸化分解  
され、二酸化炭素が1.3mmol、一酸化炭素が0.  
30mmol生成した。

【0074】(比較例1) 炭素質中空体触媒の代わりに  
市販の酸化チタン(日本アエロジル製P-25)0.3  
gを触媒として用い、それ以外は全て実施例1の場合と  
同じ条件でベンゼンの酸化を行った。

【0075】その結果、ベンゼンの濃度は光照射せずに  
緩やかに攪拌する間にはほとんど減少せず、ベンゼンの  
吸着は認められなかった。また、その後4時間の光照射  
によって、二酸化炭素が0.19mmol、一酸化炭素  
が0.062mmol生成したが、その量は実施例1お  
よび2に比べてはるかに少なかった。

【0076】(比較例2) 炭素質中空体触媒の代わり  
に、別に調製したアナターゼ型結晶からなる酸化チタン  
を担持させたガラス中空体(酸化チタン担持量: ガラス  
中空体に対して20.4重量%)を触媒として用い、そ  
れ以外は全て実施例1の場合と同じ条件でベンゼンの酸  
化を行った。なお、このとき、触媒は炭素質中空体触媒  
を用いた場合と同様に液面に浮遊し、光は全面に照射さ  
れることを確認した。

【0077】その結果、光照射せず攪拌する間に、ベン  
ゼンの濃度は50mmol/lから47.3mmol/l  
まで減少しただけで、ベンゼンの吸着はわずかに認め  
られる程度であった。また、その後4時間の光照射によ  
って、二酸化炭素が0.27mmol、一酸化炭素が痕  
跡量生成したが、その量は実施例1および2に比べて少  
なかった。

【0078】(比較例3) 炭素質中空体の代わりに市販  
の活性炭(ワコー純薬製)を用い、それ以外は全て実施  
例1の場合と同じ手順で、アナターゼ型結晶からなる酸  
化チタンを26重量%担持させた活性炭(触媒)を得  
た。この触媒を、炭素質中空体触媒の代わりに用い、そ  
れ以外は全て実施例1の場合と同じ条件でベンゼンの酸  
化を行った。なお、このとき、触媒は処理に用いた容器  
の底面に沈降し、やや凝集する傾向にあった。

【0079】その結果、光照射せず攪拌する間に、ベン

ゼン濃度は  $50 \text{ mmol/l}$  から  $7.3 \text{ mmol/l}$  に減少し、ベンゼンの吸着が認められた。また、光照射によって二酸化炭素が  $0.65 \text{ mmol}$ 、一酸化炭素が  $0.084 \text{ mmol}$  生成したが、その量は、実施例 1 および 2 に比べると、ベンゼンの吸着が多かった割には少なかった。これは、主に触媒が容器内で沈降ないしは凝集したため光照射の効果が減殺されたことによるものである。

【0080】（比較例 4）炭素質中空体触媒の代わりに市販の酸化チタン（日本アエロジル製 P-25） $0.3 \text{ g}$  を触媒として用い、それ以外は全て実施例 4 の場合と同じ条件で石油系の工業用潤滑油の酸化分解試験を行った。

【0081】その結果、光照射せずに緩やかに攪拌しても潤滑油は炭素質中空体にほとんど吸着されなかった。

また、その後 4 時間の光照射によって潤滑油は酸化分解され、二酸化炭素が  $0.31 \text{ mmol}$ 、一酸化炭素が  $0.12 \text{ mmol}$  生成したが、その量は、実施例 4 に比べるとはるかに少ないものであった。

【0082】

【発明の効果】本発明の炭素質中空体触媒は有機化合物を光酸化する作用があり、しかも担体として比表面積が大きい炭素質中空体を用いているので、被酸化物質に対する吸着能に優れ、高い反応効率を有するとともに、太陽光が届き易い水面上に集まりやすいという特質を有している。そのため、大きな受光面積を必要とせずに太陽光を利用することができ、特に排水中の有機化合物の酸化分解に適している。

【0083】この炭素質中空体触媒は本発明の方法により容易に製造することができる。